



УДК 621.785.062

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР КОНВЕРСИИ
МЕТАНА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ****CATALYTIC REACTOR OF METHANE
CONVERSION WITH FLUIDIZED BED**

Емельянова Анастасия Александровна, студентка кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира,19. E-mail: higgs689@gmail.com. Тел.: (343)375-45-67

Карасев Игорь Алексеевич, студент кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира,19. E-mail: karas2645@gmail.com. Тел.: (343)375-45-67

Тупоногов Владимир Геннадьевич, д.т.н., профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира,19. E-mail: v.g.tuponogov@urfu.ru.Тел.: (343)375-45-67

Дубинин Алексей Михайлович, д.т.н., профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира,19. Тел.: (343)375-45-67

Грицук Светлана Александровна, старший преподаватель, Высшая школа экономики и менеджмента, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира,19. E-mail: s.griczuk@mail.ru. Тел.: (343)375-45-67

Emelyanova Anastasia Alexandrovna, student of the Department of Heat and Power Engineering and Heat Engineering, Ural Federal University named after the first president of Russia BN. Yeltsin, Russia, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg. Email: higgs689@gmail.com. Ph.: (343)375-45-67

Karasev Igor Alekseevich, student of the Department of Heat and Power Engineering and Heat Engineering, Ural Federal University named after the first president of Russia BN. Yeltsin, Russia, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg. Email: karas2645@gmail.com. Ph.: (343)375-45-67

Tuponogov Vladimir Gennadievich, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Heat Power Engineering and Heat Engineering, Ural Federal University named after the first president of Russia BN. Yeltsin, Russia, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg. Email: v.g.tuponogov@urfu.ru. Ph.: (343) 375-45-67

Dubin Alexey Mikhailovich, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Heat Power Engineering and Heat Engineering, Ural Federal University named after the first president of Russia BN. Yeltsin, Russia, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg,. Ph. (343) 375-45-67

Gritsuk Svetlana Aleksandrovna, senior lecturer, Higher School of Economics and Management, Ural Federal University named after the first president of Russia BN. Yeltsin, Russia, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg. Email: s.griczuk@mail.ru. Ph.: (343)375-45-67

Аннотация: Разработана конструкция термохимического реактора для бескислородной паровой конверсии метана с частичным окислением продуктов конверсии с целью обеспечения автотермичности процесса. Реактор разделен на нижнюю зону слоя с каталитической насадкой, в которой происходит конверсия метана, и верхнюю, где организован отвод из реактора части продуктов конверсии и окисление оставшейся части для обеспечения необходимой температуры слоя. Представлены результаты экспериментальных исследований реактора. Разработана стационарная одномерная модель паровой конверсии метана в однородном псевдооживленном слое, заторможенном каталитической насадкой.

Abstract: The design of a thermochemical reactor for oxygen-free vapor conversion of methane with partial oxidation of conversion products has been developed to ensure autothermal process. The reactor is divided into a lower zone of a bed with a catalytic packing in which methane conversion takes place and an upper one where a part of the conversion products is withdrawn from the reactor and the remaining part is oxidized to provide the required bed temperature. The experimental results studies of the reactor are presented. A stationary one-

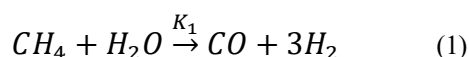
dimensional model of methane vapor conversion in a homogeneous fluidized bed, braked by a catalytic packing, has been developed.

Ключевые слова: метан; водяной пар; псевдооживленный слой; электрокорунд; катализатор; распределение температуры в слое; эффективная теплопроводность слоя.

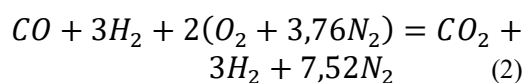
Key word: methane; water vapor; fluidized bed; electro corundum; catalyst; temperature distribution in the layer; effective thermal conductivity of the layer.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛИ РЕАКТОРА

В разработанной конструкции реактора процессы конверсии и частичное окисление продуктов происходит позонно в реторте реактора, как показано на рис.1 экспериментальной модели реактора. В реторте 17 помещена кассета из катализатора 5 КСН-2, в межжусковых объемах которой циркулируют частицы мелкодисперсного электрокорунда размером 0,32 мм, являющимся промежуточным теплоносителем. В псевдооживленный над насадкой слой частиц 7 погружена фурма, состоящая из трубы 9 «рубашки» 10 с перфорациями 8. Под газораспределительную решётку 2 подводится водяной пар с метаном. Часть $x=0,25$ продуктов конверсии, образующихся в катализаторе в результате стехиометрической эндотермической реакции



отводится по трубе 9 для использования, а другая часть $(1-x)=0,75$ расходуется на окисление воздухом с целью обеспечения теплотой реакции конверсии метана, подогрев продуктов этой же реакции и тепловые потери. Теплота переносится в объем каталитической насадки разогретыми частицами мелкодисперсного материала. Воздух для протекания экзотермической реакции окисления части $(1-x)$ продуктов паровой конверсии метана, описываемой стехиометрическим уравнением



подводится через перфорации 8. Продукты окисления отводятся из реактора через камеру 11. С целью предотвращения загрязнения продуктов конверсии метана продуктами из камеры окисления части синтез-газа нисходящим потоком газа (CO_2 , H_2O , N_2) [4], расстояние между отверстиями для выхода воздуха 8 (см. рис. 1) и нижним торцом трубы 9 для отвода продуктов паровой конверсии метана принималось 300 мм [5]. Водяной пар получается в теплообменнике 16 или поступает от другого источника. Усеченный конус 14 способствует лучшему перемешиванию продуктов конверсии с воздухом и, как следствие, более полному окислению [6]. Для замера температуры по высоте катализатора использован чехол 19 из тонкостенной легированной трубки,

заваренной с нижнего торца, внутри которого перемещалась Х-А термопара. Клапан 13 предназначен для перераспределения долей x и $(1-x)$ между камерами в процессе эксперимента. Расход природного газа с $Q_H^p = 35590$ кДж/м³ равнялся 3,5 м³/ч, водяного пара – 2,8 кг/ч, воздуха – 30 м³/ч. Расходы воздуха и природного газа определялись по ротаметру с относительной погрешностью 2,5%, водяного пара – дроссельной шайбой с погрешностью 3%. Соотношение объемных расходов $H_2O:CH_4$ на входе в реактор контролировалось по составу продуктов конверсии на выходе трубы 9 по балансовому выражению:

$$\alpha = \frac{r_H + r_{CO} + 2r_{CO_2}}{r_M + r_{CO} + r_{CO_2}} \quad (3)$$

а сажевыделение, мольС/мольМ, - по составу продуктов паровой конверсии метана из баланса по углероду:

$$\Delta C = \frac{1 - (r_{H_2} + r_{CO} + r_{CO_2} + r_M)}{1 - r_{H_2}} \quad (4)$$

Состав продуктов конверсии и окисления многократно определялся на хроматографе с погрешностью 4%. Влажность продуктов конверсии определяли измерителем влажности по температуре точки росы.

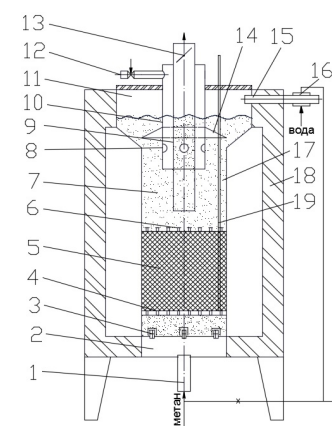


Рис. 1. Схема экспериментального термохимического реактора.

1 - штуцер для ввода парометановой смеси; 2 - газораспределительная беспровальная камера; 3 - беспровальные колпачки; 4 - решетка; 5 - каталитическая насадка КСН-2; 6 - решетка; 7 - псевдооживленный слой; 8 - перфорации; 9 - внутренняя труба для отвода продуктов паровой конверсии метана; 10 - рубашка; 11 - сборная

камера; 12 - штуцер для ввода воздуха; 13 - клапан; 14 - усеченный конус; 15 - штуцер для отвода продуктов сгорания; 16 - теплообменник; 17 - реторта; 18 - тепловая изоляция; 19 - чехол для термопары.

Экспериментальное поле температуры представлено на рис.2, показывающее существенную неравномерность температуры по высоте катализатора: на нижнем торце камеры с катализатором – 575°C, а на верхнем – 1000°C. Полученные в экспериментах продукты паровой конверсии метана на выходе имели следующий

состав: $r_{\text{H}_2}=1,76$; $r_{\text{CO}_2}=1,398$; $r_{\text{H}_2\text{O}}=72,043$; $r_{\text{M}}=2,449$; $r_{\text{CO}}=22,35$ (% объемные), а продукты сгорания $r_{\text{CO}_2}=7,8$; $r_{\text{O}_2}=0,26$; $r_{\text{N}_2}=64,24$; $r_{\text{H}_2\text{O}}=25,7$; $r_{\text{CO}}=2,0$ (% объемные). Химический недожег q_3 составлял 7%. Восстановительный потенциал $(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}})/(r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}_2})=29,9$; $r_{\text{M}} < 5\%$; $r_{\text{H}_2} + r_{\text{CO}_2} = 3,158 < 10\%$. Такой газ можно использовать в качестве восстановительной атмосферы.

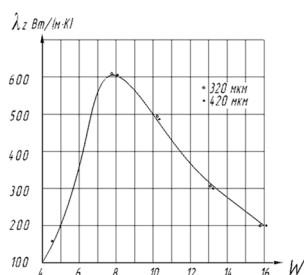
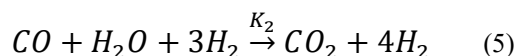


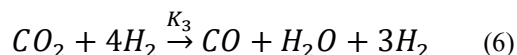
Рис.2. Зависимость вертикальной составляющей коэффициента теплопроводности затарможенного катализатора КСН-2 псевдооживленного слоя от числа псевдооживления.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА

Процесс паровой конверсии метана по реакции (1) сопровождается прямой



и обратной реакцией водяного газа



Где K_2 и K_3 – константы скоростей соответствующих реакций. Поэтому в равновесных продуктах паровой конверсии метана при отношении $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 1:1$ всегда присутствует диоксид углерода от 7% при температуре 500°C до 0,1% при 1000°C [7].

Эндотермический эффект реакции (1) $q_{x1} = 12912$ кДж на 1 кг метана, поступившего в реакцию. Теплота, необходимая для протекания реакции и компенсации тепловых потерь, выделяется при окислении в кольцевом зазоре между ретортой 17 и

«рубашкой» 10 части (1-х) продуктов конверсии в потоке воздуха, выходящего из перфораций 8 по реакции (2) с экзотермическим эффектом $q_{x2} = 63056$ кДж на 1 кг метана, поданного в реакцию (1) и переносится в объем каталитической насадки посредством эффективного коэффициента теплопроводности λ_z Вт/(м·К).

При полном перемешивании мелкодисперсных частиц по сечению реторты стационарную задачу о распределении температуры и концентрации метана вдоль оси z в каталитической насадке можно считать одномерной и описать следующей системой нелинейных уравнений.

$$\lambda_z \frac{d^2 t}{dz^2} = q_{x1} \cdot K_1 \cdot S \cdot r_{\text{M}} \cdot \rho_{\text{M}} \cdot \varepsilon + m \cdot G_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ПК}}(t) \frac{dt}{dz}; \quad (7)$$

$$\frac{r_{\text{M}}}{\varepsilon} \frac{dw}{dz} + \frac{w}{\varepsilon} \frac{dr_{\text{M}}}{dz} = -K_1 \cdot S \cdot r_{\text{M}}, \quad (8)$$

Граничные условия к уравнениям (7) и (8):

при $z=0$: концентрация метана на входе $r_{\text{M}} = r_{\text{M.исх}} = 0,5$,

$$\lambda_z \frac{dt}{dz} \Big|_{z=0} + q_{\text{M}} + q_{\text{П}} = m \cdot G_{\text{ПК}} \cdot C_{\text{ПК}}(t|_{z=0}) \cdot t|_{z=0}; \quad (9)$$

при $z=H$:

$$\begin{aligned} & [q_{x2}(1 - q_3 - q_5)](1 - x) = \\ & q_{x1} \left(1 - \frac{r_{\text{M.кон}}}{r_{\text{M.исх}}} \cdot \frac{1 + 2r_{\text{M.исх}}}{1 + 2r_{\text{M.кон}}} \right) + \\ & + [C_{\text{ПК}}(t|_{z=H}) \cdot (1 - x) + x \cdot C_{\text{ПК}}(t|_{z=H})] \cdot t|_{z=H} \quad (10) \end{aligned}$$

Граничное условие на входе в насадку ($z=0$) представляет собой уравнение баланса мощности, поступающей через 1м^2 сечения реторты эффективной теплопроводностью с нижнего торца кассеты с катализатором, а также с поступающими под насадку метаном и водяным паром и расходуемой на нагрев продуктов конверсии до температуры на нижнем торце насадки.

На верхнем торце насадки ($z=H$) граничное условие устанавливает равенство между теплотой, выделяющейся при окислении части $(1-x)$ продуктов конверсии (с учетом химического недожога и тепловой потери в окружающую среду), а также подводимой с воздухом в левой части и теплотой, расходуемой на эндотермическую реакцию (1), подогрев продуктов этой реакции и продуктов сгорания до температуры на верхнем торце насадки в правой части уравнения.

Необходимая масса метана для образования 1кг продуктов конверсии $m=0,47$ кг/кг. При возврате физической теплоты продуктов окисления и конверсии в реактор через производство пара, подогрев воздуха и метана, доля x существенно возрастает.

Результаты расчетов зависимости температуры и концентрации метана от высоты каталитической насадки по уравнениям (7) и (8) с упомянутыми граничными условиями и $\lambda_z = 400, 500, 600, 700$ и 1000 Вт/(м·К) при числе $W=9$ представлены на рис.3. Видна сильная неравномерность температуры в осевом направлении. Чем выше λ_z , тем неравномерность температуры по высоте меньше. Концентрации остальных компонентов в продуктах конверсии на выходе из реактора определялись из уравнения материального баланса реакции (1).

Расчетный состав продукта конверсии близок к экспериментальному при температуре 1000°C на верхнем торце кассеты с катализатором (см. табл.). Расчетный состав продуктов паровой конверсии метана удовлетворительно совпадает с экспериментальным.

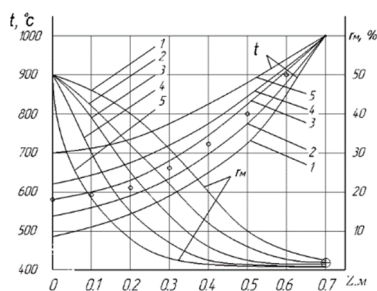


Рис. 3. Распределение температуры и концентрации метана по высоте реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность работы реактора в значительной степени определяется коэффициентом переноса теплоты λ_z . Чем больше величина λ_z , тем выше средняя температура, а следовательно, и скорость реакций.

В продуктах, выводимых из камеры сгорания, имеется водяной пар, уменьшающий термический КПД аппарата на 5,5%. Исключено проникновение продуктов полного сгорания в камеру отвода продуктов конверсии за счет нисходящего потока газа в плотной фазе в камере сгорания. Метан появляется в продуктах газификации из-за реакции гидрогенизации углерода. Хорошо проходит только под высоким давлением 2-20 МПа.

Разработана конструкция термохимического реактора паровой конверсии метана с заторможенным катализатором псевдоожиженным слоем для получения восстановительных атмосфер.

Экспериментально показано, что эффективный коэффициент осевой теплопроводности заторможенного насадкой слоя электрокорунда, ожижаемого продуктами конверсии и воздухом практически совпадают при одинаковых числах псевдоожижения. При $W=9$ значение λ_z составляет около 550 Вт/м·К .

Разработана расчетная модель реактора, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные, при помощи которой рассчитываются все параметры, необходимые для проектирования реакторов промышленного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лейбуш, А.Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / А.Г. Лейбуш. — М.: Химия, 1971. — С.23, 27.
2. Оптимальные параметры реактора с заторможенным насадкой циркуляционным псевдоожиженным слоем для паровой конверсии метана / А.М. Дубинин, С.Е. Щеклеин, В.Г. Тупоногов и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2015. — № 13-14 (177-178). — С. 103–108.
3. Писаренко, Е.В. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения синтез-газа из природного газа в производстве метанола / Е.В. Писаренко, В.Н. Писаренко // ТОХТ. — 2011. — Т. 45, № 1. — С. 371–377.
4. Промышленное псевдоожижение. / Д. Кунина и др.; пер. с англ. под ред. М.Г. Слинько. — М.: Химия, 1976. — 221 с.
5. Баскаков, А.П. Нагрев и охлаждение металлов в кипящем слое / А.П. Баскаков. — М.: Металлургия, 1974. — С. 20.
6. Пат. 2341551 Газогенератор с кипящим слоем для газификации твердых топлив / В.Г. Тупоногов; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35.
7. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов (нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа) / Ю.М. Жоров. — М.: Химия, 1985. — С. 464.